

JPA 50-36935

Claim 1. An electrode for alkaline batteries wherein an active material is filled in a sponge-like three-dimensionally porous nickel metal substrate.

Effect: An active material can be filled easily in large quantities by use of the sponge like porous substrate.

J1033 U.S. PRO

09/805509



For 5/14/01



# 特 許 願 ( 5 )

昭和 48 年 8 月 9 日

特許庁長官殿

## 1 発明の名称

アルカリ電極用電極

## 2 発明者

住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内  
氏名 松 下 正 治

(ほか1名)

## 3 特許出願人

住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
名称 (582) 松下電器産業株式会社  
代表者 松 下 正 治

## 4 代理人

〒 571  
住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内  
氏名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男

(ほか1名)  
(通称先 電話06453-3111 特許部53)

## 5 添付書類の目録

- |             |     |
|-------------|-----|
| (1) 明 細 書   | 1 通 |
| (2) 図 面     | 1 通 |
| (3) 委 任 状   | 1 通 |
| (4) 願 書 副 本 | 1 通 |

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

アルカリ電極用電極

### 2. 特許請求の範囲

ニッケル金属よりなる三次元的に造られたスポンジ状多孔体に活物質を保持せしめたことを特徴とするアルカリ電極用電極。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明はアルカリ電極用電極に関するものである。活物質を保持せしめる基板として、三次元的に造られたスポンジ状ニッケル多孔体を用いることを特徴とする。

従来、アルカリ電極用電極の基板としてはニッケルを主体とする粉末焼結体を用いられている。これは焼結式電極と呼ばれて、他の電極に比べかなり優れた性能を有す。しかし、電極を動力源として用いる要求が最近高まり、またその他の用途においても一層の高率放電化、高エネルギー密度化、長寿命化の要求も強い。これに対応するため電極をさらに改良する必要がある。高性能とし

かも低廉な電極が要求されている。

粉末焼結用のニッケル粉末として、通常カルボニルニッケル粉末が用いられている。これは、この粉末の見掛け密度が約0.8〜2.0と比較的小さく、重量密度が有利なためである。しかし、この粉末を単々の条件で焼結しても、多孔度は最高のものであり、これ以上のものは機械的強度が弱く、実用上問題がある。またニッケル粉末にカーボン粉末などの増孔剤を加えても機械的強度を低下させずに高多孔度にするのは困難である。

一方この高電極基板に活物質を充填する方法は種々あるが、一般的にはニッケルやコバルトの硝酸塩水溶液を食浸漬、電解、または水蒸気分解などの処理と化合とにより活物質化してきた。この充填法を施すには必然的に基板は高多孔度でなければならず、また1回の充填作業によって充填される活物質重量は基板の多孔度によって大きく影響を受ける。たとえば多孔度が0.8の基板を用いた場合には最初の充填作業によって重量数の約20〜30%が充填されるにすぎない。しかも

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

① 特開昭 50-36935

③ 公開日 昭50.(1975) 4. 7

② 特願昭 48-89883

② 出願日 昭48.(1973) 8. 9

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号

7354 51

⑤ 日本分類

57 C22

⑤ Int.Cl<sup>2</sup>

H01M 4/70

J1033 U.S. PTO

09/805509



03/14/01

2回目以後は充填量が次第に減少し、通常この作業を0~15回行なってきた。

このように比較的従多孔隙の粉末焼結体を用いれば、活物質充填量に限界があるのみならず、作業性も悪く、しかも、含浸、分解、乾燥などの操作をくり返すことにより、基板の機械的強度は劣化する。

以上の問題点を解決するためには、基板は従多孔隙、たとえば90%以上で、しかも機械的強度、電気伝導度の優れたものが好ましい。

本発明は活物質充填用基板として、粉末半金属銀などを用いての焼結体のような境界がなく、三次元的に連続したニッケル金属よりなるスポンジ状多孔体を用いるものである。

本発明によれば活物質が多量にしかも容易に充填でき、また機械的強度、電導度の優れた電極を製作することができる。

本発明に用いるスポンジ状ニッケル多孔体は、種々の物質を用いて浸透により、または金属溶出体の一方を溶解させるなどの方法により製造され

孔隙98%のA、94%のB、92%のCのものを得た。この多孔体の孔隙は10~100ミクロンであり、平均50ミクロンであった。これらをそれぞれ厚さ1mm、大きさは5cm×5cmに切断し、基板として用いた。

この基板への活物質充填は次のようにして行なった。まず、硝酸ニッケルを約70℃に加熱し、その溶液物を上記基板中に含浸させ、冷却して固形化させる。次にこれを濃度30%の酸性カリ水溶液中で100mA/cm<sup>2</sup>の電流密度にて陰分極させた。基板より、水素ガスが発生していることを確認した後、水洗、乾燥を行ない、電極の質量増加を調べた。この操作を3回くりかえし、活物質充填量を測定した。

こうして得た電極A~Cと、従来用いていた多孔隙92%の粉末焼結基板(カルボニルニッケル粉末の950°での焼結体)を用い、上述の条件と同様にして得た電極D、Eとにおいて、基板の多孔度および活物質充填量を比較したところ下表の通りであった。

る。これらの特徴とするところは、第1に多孔度が高く、しかも機械的強度が大きいことである。たとえば多孔隙90~98%の範囲内のものを容易に製造でき、またこれ以上の多孔度のものも製造できる。第2の特徴としては多孔体に任意の厚さを持たせえること、および孔の大きさ、形状を自由に定めることができる。しかも孔は互いに三次元的に連続しているので活物質を充填しやすいことなどである。第3の特徴としてはニッケル粉末焼結体に比べ、同一多孔度のものについては電導度が高く、基板としては好都合である。その他の特徴としては粉末焼結体に比べ経済的であり、とくに多量生産の場合には、このスポンジ状多孔体は安価に製造できる利点を持つている。

以下本発明の実施例を説明する。

金属ニッケルを1400~1500℃に加熱し融解または半融解状態とし、その中に開孔のノズルを挿入し、不活性ガスを吹込んでニッケルを溶立たせる。これを冷却すればスポンジ状の多孔体となる。濃度、ガスの流量を調節することにより、多

	基 板	従多孔隙例	3回充填後の充填量(F)	10回充填後の充填量(F)
A	スポンジ状多孔体	98	4.7	—
B	「	94	4.6	—
C	「	92	4.5	—
D	粉末焼結体	92	1.7	—
E	「	92	1.7	2.4

上記の表に於いて、電極EはDにさらに7回の充填操作を行なったもので、合計1.0回くりかえして充填した。この表から明らかなように、粉末焼結体に比べ、スポンジ状多孔体のものは、わずか3回の充填において充填可能であり、しかも充填量が大きくなった。

これらの電極をカドミウム電極(2AH以上放電可能)と組み合せ、ニッケル電極の放電容量を調べた。

第1図にその電極の概略断面図を示す。第1図において1は本発明によって製作したニッケル電極、2はその端子、3はカドミウム極、4はその端子、5はポリプロピレン製の電槽、6はカセイカリ水

溶媒の30%よりなる電解液である。7はポリ塩化ビニル製の多孔体からなるセパレータである。

充放電は100mA(2.4mA/cm<sup>2</sup>)の定電流で行ない、放電の120分の電圧値だけ充電を行ない、そのサイクル特性を調べた。第2図に30サイクル後の各電池の放電曲線、すなわち各ニッケル極の放電容量を示す。第3図より明らかのようにスポンジ状基板を用いたものA、B、Cは、従来の粉末焼結基板を用いたものD、Eに比べ明らかに放電容量が優れている。そして上記の図で明らかのように、ほぼ充填容量に比例した放電容量が得られている。

また、サイクル数を増加させた時点においても放電可能時間の減少は少なく、例えば1000サイクル後においても30サイクル時点と比べ約0.2~0.5時間だけ減少したにすぎない。これに比べ従来の粉末焼結体のものは0.4~0.8時間減少した。

以上のように基板にスポンジ状多孔体を用いることにより、従来の粉末焼結体を用いたものに比

べ、活物質の充てん工数が大巾に改良できる。

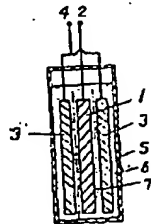
なお、カドミウム極の場合には硝酸カドミウムを用い、全く同様の効果を得た。この原因としては前にも示したように、スポンジ多孔体を基板として用いることにより、活物質を容易に、しかも多量に充填することができるところからである。細孔は通孔していることにより基板自体が高多孔質にできること、および基板のニッケル多孔体は焼結体のように境界がなく、完全な一連の金属からできている点で損失が大きく、これらの点でスポンジ状基板が優れているためと考えられる。

#### 4. 図面の簡単な説明

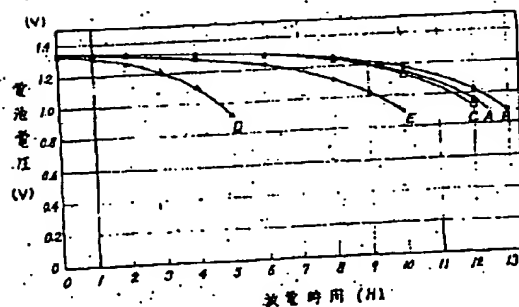
第1図は本発明の一実施例における電池を有するアルカリ電池の略図、第2図はその充放電特性を示す図である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図



#### 6 前記以外の発明者および代理人

##### (1) 発明者

住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内  
氏名 松 下 秀 雄

##### (2) 代理人

住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内  
氏名 (6152) 弁理士 栗 野 重 孝